



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 45 630 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶
B 65 B 61/02
B 65 B 61/26

⑲ Aktenzeichen: 196 45 630.4
⑳ Anmeldetag: 6. 11. 96
㉔ Offenlegungstag: 7. 5. 98

DE 196 45 630 A 1

⑦① Anmelder:
Gedig, Erk, 48153 Münster, DE

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 41 26 626 C2
DE 195 11 962 A1
DE 39 09 237 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Markierung von Produkten

⑤⑦ Die zur Authentifizierung von Gütern oder Rückverfolgung der Vertriebswege verwendeten fortlaufenden Kennzeichnungen, wie z. B. Seriennummern sind leicht erkenn- und manipulierbar.

In der Erfindung wird ein Verfahren beschrieben, Produktverpackungen während des Verpackungsprozesses versteckt so zu codieren, daß die Markierung ohne technische Hilfsmittel nicht erkannt werden kann. Während des Bedruckens der Verpackung bzw. von Teilen derselben, werden Substanzen oder Substanzgemische wechselnder Zusammensetzung mit aufgebracht, welche gegebenenfalls zu einem späteren Zeitpunkt mittels Verwendung geeigneter spektroskopischer Methoden eindeutig identifiziert werden können. Aus der relativen Zusammensetzung der Dotierung läßt sich auf die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Charge und auch auf die Originalität schließen.

Mit derartigen Verfahren wird es Herstellern ermöglicht, ihre Produkte unter sehr kleinem Aufwand individuell und nicht erkennbar zu markieren. Dies ist nicht nur für den Originalitätsschutz von Nutzen, sondern auch wenn zu erwarten ist, daß sichtbare Zuordnungen, wie z. B. Nummern in nachgeordneten Vertriebsstufen entfernt werden.

DE 196 45 630 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren, verpackte Produkte während des Verpackungsprozesses individuell zu kennzeichnen. Die Codierung ist nur mit technischen Hilfsmitteln zu erkennen und läßt sich nicht zerstörungsfrei entfernen oder manipulieren.

Die fortlaufende Kennzeichnung einzelner Produkte einer Serienproduktion durch Numerierung oder ähnliches wird in vielfältiger Form seit langem von den Herstellern solcher Güter durchgeführt. Derartige Zuordnungshilfen dienen vor allem bei höherwertigen Produkten sowohl der internen Qualitätssicherung, als auch zur Schaffung einer erhöhten Transparenz auf der Vertriebsseite. So lassen sich beispielsweise die Ursachen aufgetretener Mängel am Ende einer Distributionskette leichter lokalisieren, die Verfolgung der Warenströme ermöglicht eine bessere Steuerung der Absatzstrategie und schließlich wird durch eine überprüfbare Seriennummer der Originalitätsschutz, d. h. der Schutz vor Plagiaten erhöht.

Das Problem derartiger Kennzeichnungen besteht darin, daß diese relativ leicht manipuliert werden können. Nummern sowie Barcodes werden entfernt, verändert oder ersetzt, nur unter ultraviolettem Licht sichtbare Codes werden mit spezieller UV-Farbe einfach überdeckt. Andere Markierungen, die in Form von Zusätzen oder auf spezielle Art und Weise in das Verpackungsmaterial oder das Produkt selbst eingebracht werden, sind oft nur unter unvertretbar hohen Kosten realisierbar. Die offensichtliche Korrelation zwischen Aufwand und Effizienz derartiger Codierungen sind eine wesentliche Ursache dafür, daß viele Hersteller auf einen wirkungsvollen Originalitätsschutz verzichten. Die hieraus resultierenden Schäden sind enorm: Allein 1995 betrug der Anteil gefälschter Produkte am Welthandel schätzungsweise 180 Mrd. Mark, Einbußen durch illegale Reimporte und Ähnliches nicht eingerechnet. (siehe hierzu auch: Briem, J., Verpackungs-Rundschau 8 (1996), 12-13).

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Markierung von Produkten zur Verfügung zu stellen, das sich unter vernachlässigbarem Aufwand in den Verpackungsprozeß integrieren läßt. Um einer Entfernung oder Manipulation der Codes vorzubeugen, soll die Kennzeichnung selbst mit einfachen technischen Hilfsmitteln nicht erkennbar und auch nicht zerstörungsfrei entfernbar sein.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein erfindungsgemäßes Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs. Ein Verfahren gemäß einer alternativen Lösungsvariante im Rahmen der Erfindung ist in den Ansprüchen 2 und 3 beschrieben. Die Ansprüche 4 bis 15 umfassen bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Teil der Verpackung oder eines Verpackungsbestandteils mit einem oder mehreren chemischen Elementen, die in diesem Teil ursprünglich nur in sehr viel kleinerer Konzentration vorkommen, dotiert. Die qualitative, sowie quantitative Zusammensetzung der Dotierung ist variabel und kann in definierter Weise von Charge zu Charge verändert werden. Um ein fragliches Produkt zu authentifizieren und gegebenenfalls das Produktionslos festzustellen, unterzieht man den dotierten Teil der Verpackung einem geeigneten elementaranalytischen Verfahren. Die hierbei ermittelte Zusammensetzung der Dotierung erlaubt die Zuordnung zu der entsprechenden Charge. Fehlt die Dotierung, oder entspricht ihre Zusammensetzung nicht den verwendeten Mischungen, ist dies ein Hinweis auf ein Plagiat oder eine Manipulation.

In einer favorisierten Ausführungsform wird die Dotierung im Spurenbereich, d. h. mit Mengen unter einem µg pro Element vorgenommen. Bei derartig geringen Konzentrationen beeinflußt sie die Eigenschaften des Materials in oder auf das sie gebracht wird praktisch nicht und ist auch nicht erkennbar. Zur späteren Feststellung der Zusammensetzung wird der betreffende Teil der Verpackung spurenanalytisch untersucht. Hierfür lassen sich unter anderen die in Anspruch 6 angeführten Verfahren verwenden. Besonders gut geeignet ist hierbei die TRFA. Bei dieser Technik handelt es sich um ein Multielement-Simultannachweisverfahren. Allgemeine Ausführungen hierzu liefern beispielsweise:

- Klockenkämper, R. (1991) Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse, In: Analytiker Taschenbuch Bd. 10, H. Günzler et al. (Hrsg.), Springer Verlag Heidelberg, S. 39-80,
- Prange, A. (1987) Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse GIT Fachz. Lab. 6 : 513.

Der besondere Vorteil dieser Technik besteht darin, daß ausgehend von wenigen µg Probe, die in dünner Schicht auf den Probenträger aufgebracht werden, in wenigen Minuten bis zu 20 Elemente simultan quantitativ bestimmt werden können. Wie an einem späteren Beispiel ausgeführt wird, kann die Probenaufarbeitung, als auch die Analyse bei dieser Technik in Verbindung mit geeigneten Materialien sehr einfach in wenigen Minuten durchgeführt werden.

Je niedriger die instrumentellen Nachweisgrenzen des TRFA-Gerätes für ein bestimmtes Element liegen, desto besser eignet es sich zur Dotierung. Mit einer unteren Nachweisgrenze von ein bis drei pg sind deshalb folgende Elemente besonders gut geeignet: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi. Weiterhin gut verwendbar sind: K, Ca, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir. Letztgenannte Elemente werden noch in Mengen von drei bis zehn pg sicher nachgewiesen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die beschriebene Elementdotierung mit einer anderen, leicht ablesbaren Markierung, wie z. B. einem fortlaufenden Nummern- oder Barcode kombiniert, die sich ebenfalls auf der Verpackung befindet. Die variable Zusammensetzung der Elementdotierung ist nun in definierter Weise einem oder mehreren Werten der zweiten Markierung zugeordnet. Kommt es nun dazu, daß die mit aufgebrachte zweite Markierung wie eingangs beschrieben entfernt wurde oder Verdacht auf Manipulation besteht, läßt sich über die Ermittlung der Zusammensetzung der Elementdotierung nachträglich die Chargenzugehörigkeit feststellen oder auch die Originalität prüfen. Die zweite Markierung erlaubt es, den Weg der einzelnen Produktionslose bis zu dem Punkt in der Distributionskette zu dokumentieren, an dem diese dann evtl. entfernt oder manipuliert wird. Das Ermitteln der Zusammensetzung der Elementdotierungen muß hier nur in letztgenannten Fällen vorgenommen werden.

Die zur unterschiedlichen Kennzeichnung vieler Chargen nötige Anzahl unterschiedlicher Kombinationen läßt sich bedarfsgerecht über die Anzahl der verwendeten Elemente und deren Konzentrationsabstufungen einstellen. Die Unter-

schiede zwischen den einzelnen Konzentrationen, also die Feinheit der Abstufungen wird durch die Leistungsfähigkeit des verwendeten Analysenverfahrens, die eingesetzten Mengen und die Art der Probenaufarbeitung bestimmt. Auch unter ungünstigen Umständen müssen die einzelnen Konzentrationsstufen immer noch klar unterscheidbar sein.

Die Zusammenstellung der wechselnden Elementmengen kann vorteilhaft aus wässrigen Stammlösungen wasserlöslicher Salze der betreffenden Stoffe erfolgen. Dosierung und Mischung lassen sich hierbei automatisch mit handelsüblichen Systemen vornehmen, wobei die Verwaltung der anfallenden Datenmengen durch eine geeignete Software erleichtert werden kann. Mit derartigen wässrigen Mischungen lassen sich beispielsweise Dispersionsfarben auf Wasserbasis dotieren, wie sie verbreitet zum Bedrucken von Verpackungen verwendet werden.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung durch ein Beispiel illustriert:

Aus Kobaltsulfat, Cersulfat und Nickelsulfat werden mit destilliertem Wasser drei Stammlösungen mit jeweiligen Metallgehalten von 50 mg pro ml angesetzt. Verschiedene, nachfolgend angeführte Mengen dieser Stammlösungen werden mehreren Proben der wässrigen Dispersionsdruckfarbe "Hydrokett Violett" (Art. Nr. 67/245/651, Aarberg/Sicpa, D-82166 Gräfelburg) zugesetzt. Der Kobaltgehalt dient als interne Referenz und wird deshalb konstant gehalten.

Tabelle 1

Zur Dispersionsfarbe zugesetzte Elementmengen (in mg/g)

Probe	Kobalt	Nickel	Cer
A	-	-	-
B	0,4	-	0,4
C	0,4	0,1	0,4
D	0,4	0,2	0,1

Aus diesen dotierten Farbproben stellt man Selbstklebeetiketten her, indem man mit ihnen selbstklebende PE-Folie (Polysuper, Art. Nr. 62131, Jaestädt, 81249 München) bedruckt. Die Farbmenge beträgt 6-7 g/m². Nach erfolgter Trocknung wird der Farbauftrag mit handelsüblicher Laminierfolie überdeckt.

Zur Analyse der gefertigten Etiketten wird zunächst die Laminierfolie abgelöst. Anschließend reibt man die freigelegte Farbschicht manuell unter mäßigem Druck an der Oberfläche eines TRFA-Glasprobenträgers. Die an diesem haftenbleibenden wenigen µg Farbe sind für die folgende Multielement-Simultanbestimmung mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse ausreichend. Eine weitere Probenvorbereitung ist nicht nötig. Zur Bestimmung der relativen Elementgehalte wurde das TRFA Gerät Extra II (Rich. Seifert & Co., Ahrensburg) mit Molybdänröhre und einer Röhrenspannung von 50 kV verwendet.

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Analysen aller vier Proben A bis D. Angegeben ist jeweils das Element, der relative Gehalt verglichen mit dem internen Standard Kobalt, der auf 100% gesetzt wurde, und die berechnete relative Standardabweichung der einzelnen Bestimmung. Die zur Dotierung verwendeten Elemente sind fett hervorgehoben.

Tabelle 2

Analysenergebnisse der TRFA-Analyse von Farbproben (rel. SA: relative Standardabweichung; n.d.: nicht detektiert)

Element	Probe A		Probe B	
	rel.Gehalt	rel.SA / %	rel.Gehalt	rel.SA / %
Si	16648	7,51	822	3,21
S	23869	26,10	1339	8,98
Cl	158661	3,72	2512	3,33
Ar	154318	2,41	4258	1,50
K	29095	6,03	292	8,44
Ca	12878	7,32	744	2,81
Ti	2079	22,28	120	8,93
V	n.d.		n.d.	
Cr	374	41,74	n.d.	
Mn	n.d.		n.d.	
Fe	2361	7,55	113	3,75
Co	n.d.		100	3,74
Ni	n.d.		3	37,79
Cu	14601	2,31	363	1,57
Zn	6110	3,94	397	1,51
Br	n.d.		n.d.	
Ba	n.d.		48	44,86
Pb	n.d.		n.d.	
Sr	n.d.		n.d.	
Ga	n.d.		n.d.	
Rb	n.d.		n.d.	
Y	n.d.		n.d.	
W	n.d.		14	37,37
Zr	n.d.		n.d.	
Ce	n.d.		117	10,65

Element	Probe C		Probe D	
	rel.Gehalt	rel.SA / %	rel.Gehalt	rel.SA / %
Si	216	2,92	1063	2,41
S	484	7,0	493	17,07
Cl	2511	1,34	1762	3,61
Ar	839	1,67	3544	1,46
K	127	4,93	147	11,96
Ca	124	3,42	76	11,97
Ti	209	2,43	306	3,93
V	n.d.		n.d.	
Cr	15	9,41	n.d.	
Mn	n.d.		n.d.	
Fe	39	2,99	12	13,87
Co	100	1,58	100	3,21
Ni	27	3,45	46	5,08
Cu	418	0,64	219	1,82
Zn	48	2,27	23	7,05
Br	2	24,89	n.d.	
Ba	n.d.		n.d.	
Pb	6	11,32	n.d.	
Sr	n.d.		n.d.	
Ga	n.d.		n.d.	
Rb	n.d.		n.d.	
Y	n.d.		n.d.	
W	3	47,18	7	34,24
Zr	n.d.		n.d.	
Ce	102	4,70	24	35,65

Die Ergebnisse der Analysen zeigen, daß die Dotierungssubstanzen ursprünglich nicht in der Druckfarbe enthalten sind. Außerdem wird deutlich, daß die Mengenverhältnisse im Rahmen der angegebenen Standardabweichungen mit den eingesetzten Mengenverhältnissen übereinstimmen. Mengenvariationen in 25% Abstufungen werden klar unterschieden. Eine Zuordnung der verschiedenen dotierten Etiketten zu ihrer jeweiligen Charge wäre somit auf dieser Grundlage eindeutig möglich.

Die Zahl N der möglichen Kombinationen berechnet sich allgemein nach $a^b = N$, wobei a die Anzahl der Konzentrationsabstufungen plus eins und b die Anzahl der eingesetzten Elemente abzüglich Referenzelement ist.

Die Überführung der Elementkombination in einen Nummerncode, der mit aufgebracht werden kann, läßt sich beispielsweise erreichen, indem einer oder mehreren fortlaufenden Nummern jeweils z. B. per Zufallsgenerator ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis der verwendeten Elemente zugeordnet wird. Dieser Schritt kann vorteilhaft mittels einer geeigneten Software computergestützt erfolgen, wobei auch gewährleistet wird, daß jedes Konzentrationsverhältnis nur einmal zugeordnet wird. Neben der bereits erwähnten Zuordnungsmöglichkeit der einzelnen Chargen auch bei manipuliertem aufgedrucktem Code, ergibt sich auch ein gewisser Originalitätsschutz: Da die richtigen Code-/Konzentrationskombinationen nur dem Originalhersteller bekannt sind und diese zudem dauernd wechseln, muß zur Herstellung von Plagiaten in häufigen Abständen die Dotierung analysiert und entsprechend eingestellt werden. Durch das relativ aufwendige Instrumentarium, auf das zur Analyse zurückgegriffen werden muß und die permanente Umstellung der Konzentrationsverhältnisse würde das Produzieren von imitierten Verpackungen/Verpackungsbestandteilen sehr um-

ständig und mithin teuer.

Diese Art der Markierung läßt sich vielfältig variieren. So können nicht nur die Mengenverhältnisse geändert werden, sondern es kann auch die örtliche Anordnung auf der Verpackung – z. B. zur Erhöhung der Kombinationsmöglichkeiten – unterschiedlich gestaltet werden. Ebenso können auch andere Stoffe, wie z. B. verschiedene Farben in das Gemisch mit
5 aufgenommen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Markierung von Produkten, im folgenden Elementdotierung genannt, **dadurch gekennzeichnet**,
10 daß mindestens ein Teil der Verpackung dieser Güter mit mindestens einem chemischen Element so dotiert wird, daß die qualitative und/oder quantitative Zusammensetzung der Dotierung zu einem späteren Zeitpunkt durch eine Elementaranalyse des dotierten Verpackungsteils festgestellt werden kann.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elementdotierung an mehreren Stellen der Verpackung aufgebracht wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Zusammensetzung der Elementdotierung an den verschiedenen Stellen der Verpackung unterschiedlich ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die für eine einzelne Dotierung verwendete Elementmenge kleiner ist, als ein µg pro verwendetem Element.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge und/oder das Mengenverhältnis des/der verwendeten Elemente/s auf definierte Weise variiert werden kann, wodurch die eindeutige Zuordnung eines einzelnen Produktes zu einer bestimmten Produktcharge ermöglicht wird.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Elementaranalyse mittels Atomic Absorption Spektroskopie (AAS), Neutron Activation Analysis (NAA), Sputtered Neutral Mass Spectrometry (SNMS), Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) oder Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) vorgenommen wird.
- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Elementaranalyse mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) vorgenommen wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Dotierung verwendeten Elemente aus der Menge Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Pr, Rb, Sr, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, K, Ca, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir stammen und zur Dotierung elementar und/oder als Teil einer Verbindung verwendet werden.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung mehrerer Elemente mindestens eines von diesen als interner Standard dient, mit dem die Mengen der anderen zur Dotierung verwendeten Elemente verglichen werden.
- 35 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Elementdotierung mit mindestens einer anderen Markierung kombiniert wird, die ebenfalls auf die Verpackung aufgebracht wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Elementdotierung mit dem Inhalt der anderen Markierung in einem definierten Zusammenhang steht.
- 40 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die mit aufgebrachte andere Markierung ein Nummerncode oder ein Barcode ist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der markierte Teil der Verpackung ein Etikett ist.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Dotierung verwendeten Elemente in Form ihrer wasserlöslichen Salze oder als kolloidale Dispersionen gemischt mit mindestens einer zum Bedrucken der Verpackung oder eines Verpackungsbestandteils verwendbaren Substanz auf die Verpackung oder einen Verpackungsbestandteil aufgedruckt oder aufgespritzt werden.
- 45 15. Verfahren nach Anspruch 7 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Elementaranalyse benötigte Menge dotierter Substanz durch Reiben des mit dieser Substanz beaufschlagten Teils der Verpackung mit der Oberfläche eines TRFA Probenträgers auf diesen aufgebracht wird.
- 50

55

60

65